

PRODUCTION OF DEUTERATED METHYL ACRYLATE OR DEUTERATED METHYL METHACRYLATE

Publication number: JP5019536 (B)

Publication date: 1993-03-17

Inventor(s): KATO MASAOKI ; UNO TETSUYA ; KOBAYASHI MASAO ; OSUGA NAOTO ; OSUGA NAOTO

Applicant(s): MITSUBISHI RAYON CO LTD. ; MITSUBISHI RAYON CO

Classification:

- international: C07B59/00; B01J23/00; B01J23/40; C07B31/00; C07B61/00; C07C67/00; C07C67/30; C07C69/54; C07B59/00; B01J23/00; B01J23/40; C07B31/00; C07B61/00; C07C67/00; C07C69/00

- European: C07C69/54

Application number: JP19840270319 19841221

Priority number(s): JP19840270319 19841221

Also published as:

JP61148141 (A)

JP1813263 (C)

EP0186106 (A2)

EP0186106 (A3)

EP0186106 (B1)

more >>

Abstract of JP 61148141 (A)

PURPOSE: To obtain deuterated methyl acrylate or deuterated methyl methacrylate rationally, by exchanging the hydrogen in methyl acrylate or methyl methacrylate directly with deuterium in the presence of a catalyst. CONSTITUTION: Hydrogen in methyl acrylate or methyl methacrylate is exchanged directly with deuterium using heavy water or heavy water and deuterium gas as the deuterium source in the presence of a catalyst selected from platinum group elements or their compounds, especially platinum, palladium or their compound, at room temperature - 300 deg.C, preferably 50-150 deg.C. Deuterated methyl acrylate or deuterated methyl methacrylate can be produced economically with reaction steps less than those of conventional method, without using a deuterated raw material. The above reaction may be carried out in the presence of a polymerization inhibitor such as phenothiazine, etc., or a solvent stable under the reaction condition, e.g. dimethylformamide, etc.

.....
Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

㊦ 特 許 公 報 (B 2) 平5-19536

㊧ Int. Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	㊨ 公告 平成5年(1993)3月17日
C 07 C 69/54	Z	8018-4H	
B 01 J 23/40	X	8017-4C	
C 07 B 59/00		7419-4H	
C 07 C 67/30		8018-4H	
// C 07 B 61/00	3 0 0		

発明の数 1 (全2頁)

㊩ 発明の名称 重水素化アクリル酸メチルまたは重水素化メタクリル酸メチルの製造法

㊪ 特 願 昭59-270319

㊫ 公 開 昭61-148141

㊬ 出 願 昭59(1984)12月21日

㊭ 昭61(1986)7月5日

㊮ 発 明 者	加 藤 正 明	広島県大竹市御幸町20-1	三菱レイヨン株式会社内
㊯ 発 明 者	宇 野 哲 也	広島県大竹市御幸町20-1	三菱レイヨン株式会社内
㊰ 発 明 者	小 林 雅 夫	広島県大竹市御幸町20-1	三菱レイヨン株式会社内
㊱ 発 明 者	大 須 賀 直 人	広島県大竹市御幸町20-1	三菱レイヨン株式会社内
㊲ 出 願 人	三菱レイヨン株式会社	東京都中央区京橋2丁目3番19号	
審 査 官	唐 木 以 知 良		

1

㊮ 特許請求の範囲

1 アクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチル中の水素を触媒の存在下直接重水素交換することと特徴とする重水素化アクリル酸メチルまたは重水素化メタクリル酸メチルの製造方法。

2 触媒として白金族元素または化合物を用いる特許請求の範囲第1項記載の製造方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は重水素化アクリル酸メチルまたは重水素化メタクリル酸メチルの製造方法に関するものである。

〔従来の技術〕

従来、重水素化メタクリル酸メチルを製造する方法に関しては重水素化アセトンシアンヒドリンを経由して製造する方法がジャーナル・オブ・ポリマーサイエンス誌62, 95(1962)に提案されている。即ち、重水素化アセトンと青酸より重水素化アセトンシアンヒドリンを製造し、これを硫酸で処理してメタクリルアミドの硫酸塩を生成せしめ、これを重水素化メタノールと反応させて重水素化メタクリル酸メチルを製造する方法である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかし、従来の製造方法では重水素化アセトン

2

および重水素化メタノールなど重水素化した原料を使用する上、多くの反応工程を経るため経済的に充分なものとは言えず、より工程の少ない改良法が望まれていた。

5 〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは重水素化メタクリル酸メチルの合理的な製造法を鋭意研究した結果、メタクリル酸メチル中の水素を直接重水素と交換する新規な製造法を見出し、本発明を完成するに至つたのである。

10 本発明は触媒の存在下、アクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチル中の水素を直接重水素交換することと特徴とする重水素化アクリル酸メチルまたは重水素化メタクリル酸メチルの製造方法である。

本発明によるアクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルの水素-重水素交換反応は触媒の存在下、室温ないし300℃で行われるが、反応速度、副反応および重合の抑制の面から50～150℃で行うことが望ましい。

20 重水素源としては重水または重水および重水素ガスを可以用ことができる。又、アクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルに対して少なくとも化学量論以上の重水素が反応系に存在することが

必要である。

触媒としては第 8 族金属から選ばれる金属あるいはその化合物が有効である。特に白金あるいはパラジウムまたはその化合物が好ましい。また、必要に応じて適当な担体、例えばアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、ケイソウエ、活性炭などに担持させて使用することもできる。

反応は気相、液相いづれでもよく、また加圧下で行うこともできる。

反応中の重合を抑制するため適当な重合防止剤、例えばフェノチアジン、ハイドロキノン等を必要に応じて添加することができる。また、反応*

重水素化率

$$= \frac{\text{生成した重水素化アクリル酸メチルまたは重水素化メタクリル酸メチルの重水素原子数}}{\text{仕込アクリル酸メチルまたはメタクリル酸メチルの水素原子数}} \times 100$$

実施例 1

メタクリル酸メチル 10 部、重水 48 部、塩化白金酸カリウム 0.5 部及び重合防止剤として微量のハイドロキノン20を小型オートクレーブ中で攪拌下、120℃で 16 時間反応した。冷却後、反応物を分析したところ、重水素化率 58% の重水素化メタクリル酸メチルが得られた。

実施例 2

メタクリル酸メチル 10 部をアクリル酸メチル 25 8.6 部に、反応温度 120℃を 90℃に替え、その他は実施例 1 と同様にした。重水素化率 42% の重水素化アクリル酸メチルが得られた。

実施例 3

メタクリル酸メチル 25 部、重水 40 部、塩化白金酸 1.0 部及び重合防止剤としてハイドロキノンを、冷却器付の内容積 100 ml のフラスコに入れ、攪拌しながら 85℃で 65 時間反応した。

その結果、重水素化率 41% の重水素化メタクリル酸メチルが得られた。

*液中に少量の酸素を共存させることによって重合を抑制することもできる。

本発明の方法を実施するに当つては、必要によつては本反応の温度で安定な溶媒、例えばジメチルホルムアミドを用いることもできる。

以下に実施例をあげて本発明を説明する。実施例は説明のためであつて、それに限定されるものではない。

以下の記載においては部は重量部を表わし、分析はガスクロマトグラフおよび質量分析装置によつた。重水素化率は以下のように定義される。

実施例 4 ~ 6

実施例 1 において塩化白金酸カリウム 0.5 部を塩化ロジウム 3.4 部、活性炭に 1% 担持した Pd 触媒 10 部またはジクロロートリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム 0.5 部に替え、更に反応温度、時間を表 1 のように替え、その他は実施例 1 と同様にして反応した。その結果表 1 が得られた。

表 1

実施例	触媒	反応温度	時間	重水素化率
4	塩化ロジウム	100℃	40hrs	45%
5	Pd-活性炭	90	62	30
6	ジクロロートリス (トリフェニルホスフィン) ルテニウム	95	24	15